

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-235135

(43)Date of publication of application : 23.08.2002

---

(51)Int.Cl. C22C 19/05  
F01D 5/28

---

(21)Application number : 2001-365809

(71)Applicant : HOWMET LTD

(22)Date of filing : 30.11.2001

(72)Inventor : CARON PIERRE  
BLACKLER MICHAEL  
MALCOLM MCCOLVIN GORDON  
WAHI RAJESHWAR PRASAD  
ESCALE ANDRE MARCEL  
LELAIT LAURENT

---

(30)Priority

Priority number : 2000 00403361 Priority date : 30.11.2000 Priority country : EP

---

(54) NICKEL BASED SUPERALLOY HAVING EXTREMELY HIGH TEMPERATURE CORROSION RESISTANCE FOR SINGLE CRYSTAL BLADE OF INDUSTRIAL TURBINE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a nickel based superalloy which is used for producing a stationary or movable single crystal blade of an industrial gas turbine by directional solidification. SOLUTION: The nickel based superalloy has extremely high temperature corrosion resistance, and is used for producing a single crystal blade of an industrial turbine. The alloy has a composition containing, by mass, 4.75 to 5.25% Co, 15.5 to 16.5% Cr, 0.8 to 1.2% Mo, 3.75 to 4.25% W, 3.75 to 4.25% Al, 1.75 to 2.25% Ti, 4.75 to 5.25% Ta, 0.006 to 0.04% C,  $\leq 0.01\%$  B,  $\leq 0.01\%$  Zr,  $\leq 1\%$  Hf,  $\leq 1\%$  Nb, and the balance Ni with impurities. The alloy is suitable for single crystal solidification.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Nickel system superalloy characterized by being the suitable presentation of the following [ a mass ratio ] for single crystal coagulation in nickel system superalloy.

Co : 4.75 - 5.25%Cr:15.5 - 16.5%Mo: 0.8 - 1.2%W : 3.75 - 4.25%aluminum: 3.75 - 4.25%Ti: 1.75 - 2.25%Ta: 4.75 - 5.25%C : 0.006- 0.04%B : <=0.01%Zr: <=0.01%Hf : <=1%Nb : <=1%nickel and an impurity: In addition to each component, make it to 100%.

[Claim 2] The industrial turbine blade manufactured by single crystal coagulation of the superalloy of claim 1.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the nickel system superalloy used in order to manufacture fixed and the working single crystal blade of an industrial gas turbine by directional solidification.

[0002]

[Description of the Prior Art] Nickel system superalloy is the highest ingredient of the engine performance by which current utilization is carried out at manufacture of working of an industrial gas turbine, and a fixed blade. Two main descriptions by which the current demand is carried out about these alloys for such an application [ \*\*\*\* ] are the outstanding creep resistance in the temperature to 850 degrees C, and the dramatically excellent high-temperature-corrosion-proof nature. Some criteria-alloys used for the field current at this rate are IN738, IN939, and IN792.

[0003] The blade currently manufactured using these related alloys is manufactured by the usual casting using a lost wax process, and the organization is polycrystal. That is, he is the organization which the crystal which carries out orientation mutually at random and is called a crystal grain child put side by side. In itself [ these crystal grain child ], it is constituted by the austenite gamma (gamma) matrix which uses nickel as the base, and is intermetallic-compound nickel3aluminum to this matrix. The hardening particle of the gamma prime (gamma') phase used as a foundation is distributing. This organization that consists of a crystal grain child gives the creep resistance of a high level to these alloys at the temperature to about 850 degrees C, and the life of the blade currently generally asked for the endurance of 50,000 - 100,000 hours is guaranteed.

[0004] Moreover, about the chemical presentation of alloys IN939, IN738, and IN792, it is determined so that the resistance in which these alloys were excellent to the combustion gas environment, especially the resistance which was excellent to the high temperature corrosion which is an intense phenomenon in the case of the industrial gas turbine may be shown. Therefore, in order to give high-temperature-corrosion-proof nature required for these alloys in the target application, it is necessary to add the chromium of most amount, for example, 12 thru/or 22 mass %. If ranking is given from the point of creep resistance, it will be IN939<IN738<IN792. The ranking seen from the point of high-temperature-corrosion-proof nature is reverse. That is, it is IN792<IN738<IN939.

[0005] As one method of improving the output characteristics and the property [ exhausting ] of an industrial gas turbine, gas temperature of a turbine outlet may be made high. for this reason -- being alike -- if the alloy for turbine blades can bear the operating temperature which becomes still higher and is not carried out like this the same mechanical features, especially where creep resistance is maintained, it cannot realize the same endurance.

[0006] The same problem was accepted also in the past by the gas turbine for turbojets and the gas turbine for turboengines in an aeronautical-navigation application. In this case, the blade known as a polycrystal blade currently manufactured by the usual casting was changed into the blade known as a single crystal blade, i.e., the blade constituted by the metallurgical single crystal particle, and the problem was solved.

[0007] These single crystal blade is manufactured by the directional solidification using ROSUTO wax casting. If the grain boundary which is the location where creep deformation tends to take place at an elevated temperature is removed, the property of nickel system superalloy will improve by leaps and bounds. Moreover, if single crystal coagulation is applied, the suitable growth direction of a single crystal component can be chosen. That is, the optimal <001> orientation can be chosen, in view of creep resistance and thermal fatigue. The stress which is the least good for a turbine blade is these two kinds of mechanical stress.

[0008] However, the chemical superalloy compound developed for the single crystal turbine blade of an aeronautical-navigation application is unsuitable for the blade of the ground and the marine application known by carrying out an industrial application. In the case of these alloys, it aims at the improvement of the mechanical resistance in the temperature of 1100 degrees C or more, but this is harmful to high-temperature-corrosion-proof nature. In this case, generally the chromium concentration of the superalloy for the single crystal turbine blade for aeronautical navigation is under 8 mass %, if it puts in another way, the capacity factor of gamma'phase will be about 70%, and this level is advantageous to hot creep resistance.

[0009] There is SC16 in the alloy which is rich in a part for chromium, and is known as suitable nickel system superalloy for the single crystal coagulation of the component of an industrial gas turbine, and it is indicated by the France patent disclosure description No. 2643085. Chromium concentration is 16 mass %. When it compares with the polycrystal alloy IN738 about the property about the creep resistance of an alloy SC 16, operating temperature is extent which rises from about 30 degrees C (not 800 degrees C but 830 degrees C) to about 50 degrees C (not 900 degrees C but 950 degrees C). The comparison corrosion cycle trial performed under atmospheric pressure into 850-degree-C air using Na2SO4 showed that the high-temperature-corrosion-proof nature of an alloy SC 16 was equivalent to the criteria polycrystal alloy IN738 at least.

[0010] Moreover, the manufacturer of an industrial turbine also uses an own trial bench, and is performing the high temperature corrosion test about SC16. In the very strict environment which shows an extreme operating condition, it turned out that the high-temperature-corrosion-proof nature of an alloy SC 16 is inferior to the alloy IN738. Furthermore, the need for the superalloy for blades that the need over an operating-temperature improvement of a manufacturer's gas turbine has higher creep resistance highly therefore is also high.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem of this invention is the high-temperature-corrosion-proof nature within the strong corrosive combustion gas environment of an industrial turbine being equal to criteria polycrystal superalloy IN738 at least, and creep resistance's rivaling the criteria alloy IN792 in the temperature to 950 degrees C, or offering the nickel system superalloy beyond it. This superalloy is suitable for especially manufacture of fixed [ with large dimension of the industrial gas turbine by directional solidification (height is not more than dozens of cm or it) ], and a working single crystal blade.

[0012] Furthermore, this superalloy needs to show the detailed structural stability which was excellent about the deposit of the weak phase between metals which is rich in a part for chromium, when it maintains at an elevated temperature for a long period of time. This invention still more specifically makes it a technical problem to obtain an alloy ingredient with many following properties.

[0013] Optimized high-temperature-corrosion-proof nature. Anyway, this high-temperature-corrosion-proof nature is equal to the polycrystal superalloy IN738 referred to within the environment where the combustion gas environment of an industrial turbine is expressed at least. The hardening sludge of gamma'phase of a maximum capacity ratio. The object is an improvement of hot creep resistance. The creep resistance in a maximum of 950 degrees C is equal to the polycrystal alloy IN792 referred to at least.

[0014] Homogeneity by full dissolution into the dissolution particle of gamma'phase containing a gamma/gamma'eutectic phase is realized. When long duration maintenance is carried out in an elevated temperature, it is the prevention of the weak metal intermediate layer deposit which is rich in a part for the chromium from gamma matrix to produce. The consistency 8.4g and below cm-3. The object is restricting the centrifugal stress which acts to the turbine disc which controls the mass of a single crystal blade to the minimum, and fixes a blade and a blade. It is the single crystal freezing characteristic which height amounted to dozens of cm, and was excellent in the turbine blade whose mass is several kg.

[0015]

[Means for Solving the Problem] The suitable superalloy by this invention for single crystal coagulation consists of a presentation of the following [ a mass ratio ].

Co : 4.75 - 5.25%Cr:15.5 - 16.5%Mo: 0.8 - 1.2%W : 3.75 - 4.25%aluminum: 3.75 - 4.25%Ti: 1.75 - 2.25%Ta: 4.75 - 5.25%C : 0.006- 0.04%B : <=0.01%Zr: <=0.01%Hf : <=1%Nb : <=1%nickel and an impurity: In addition to each component, make it to 100%.

[0016] The alloy of this invention is an alloy which took balance for creep resistance and high-temperature-corrosion-proof nature extremely. This alloy manufactures a single crystal component, i.e., the component which consists of a metallurgical single crystal particle. This organization [ \*\*\*\* ] manufactures by the conventional directional solidification method which uses the spiral mold equipment or chicane (chicane)

mold equipment which chooses for example, a crystal grain child or a single crystal nucleus and which applied the heat gradient. This invention relates also to the industrial turbine blade manufactured by single crystal coagulation of the above-mentioned superalloy.

[0017]

[Embodiment of the Invention] By the nominal presentation shown in a table 1, this invention alloy called SCA425 on these descriptions was manufactured. In a table 1, the nominal concentration of the main elements in the alloys IN939, IN738, IN792, and SC16 which are referred to is also written together.

[0018]

[A table 1]

Table 1: Concentration by mass of main elements (%)

An alloy nickel Co Cr Mo W aluminum Ti Ta Nb IN939 Remainder 19 22.5 - 2 1.9 3.7 1.4 1 IN738  
Remainder 8.5 16 1.7 2.6 3.4 3.4 1.7 0.9 IN(s)792 Remainder 9 12.4 1.9 3.8 3.1 4.5 3.9 -SC16 Remainder -  
16 3-3.5 3.5 3.5 -SCA425 Remainder 5 16 1 4 4 2 5 -[0019] Chromium is an element which has dominant effectiveness in favor of the high-temperature-corrosion-proof nature of nickel system superalloy.

According to the trial, it is the conditions of a high temperature corrosion test of explaining below, and in order to obtain the high-temperature-corrosion-proof nature which is equal to the high-temperature-corrosion-proof nature of the criteria alloy IN738 under the conditions showing the environment produced with the combustion gas of a certain kind of industrial turbine, it is necessary to add the chromium of 16 mass % extent into the alloy of this invention. Chromium is also the element contributed to hardening of gamma matrix over which this element is distributed preferentially.

[0020] Molybdenum is an element which has a big operation in hardening of gamma matrix over which this element is distributed preferentially. In addition, the amount of the molybdenum which can be blended with an alloy has a limit. It is because molybdenum is the element which carries out the disadvantageous operation for the high-temperature-corrosion-proof nature of nickel system superalloy. The molybdenum blended with this invention alloy by the concentration of 1 mass % extent is an element which there is no adverse effect in corrosion resistance, and is greatly contributed to hardening.

[0021] It is the element which also contributes cobalt to hardening as the solid solution of gamma matrix. The concentration of cobalt influences the dissolution temperature (gamma'solvus temperature) of gamma'hardening phase. Therefore, it is in a condition without a possibility that solvus temperature of gamma'phase may be made low and dissolution may begin, and in order to promote homogenization of an alloy by heat treatment, it is advantageous to make concentration of cobalt high. Furthermore, solvus temperature of gamma'phase is made high and it is also advantageous to make concentration of cobalt low, in order to use better bigger stability than hot one of gamma'phase which leads to acceleration of creep resistance. If it blends with this invention alloy by the concentration of 5 mass % extent, the balance of the outstanding homogenization capacity and the outstanding creep resistance can be optimized.

[0022] The tungsten blended with the alloy of this invention by the concentration of 4 mass % extent is an element which is equally distributed substantially between gamma-phase and gamma'phase, therefore is contributed to each hardening process. In addition, the tungsten concentration blended with an alloy has a limit, in order that this element may show heavy and effect negative to high-temperature-corrosion-proof nature.

[0023] The concentration of the aluminum in this invention alloy is 4 mass % extent. Existence of this element deposits gamma'hardening phase. Aluminum is also the element which promotes oxidation resistance. In order to strengthen gamma'phase, element titanium and a tantalum may be added into this invention alloy. In this case, these two elements will permute element aluminum. The concentration of these [ in this invention alloy ] two elements is [ titanium ] 5 mass % extent about a tantalum in 2 mass % extent.

[0024] According to the trial performed on the high temperature corrosion test conditions corresponding to the application to mean explained below, the tantalum is more advantageous to high-temperature-corrosion-proof nature than titanium, but the tantalum heavier than titanium is disadvantageous when it sees from the consistency of an alloy. About the capacity factor of gamma'hardening phase, this will be decided by sum density of a tantalum, titanium, and aluminum, if it says roughly. When gamma and gamma'phase are maintained at an elevated temperature for a long period of time, in order to stabilize and to acquire the corrosion resistance to desire, where the data which fixed chromium concentration to about 16 mass % are taken into consideration, the concentration of these three elements can be adjusted so that the capacity factor of gamma'phase may optimize. The alloy SCA 425 was manufactured as a single crystal with orientation <001>. According to measurement, the consistency of this alloy was 8.36 g-cm<sup>-3</sup>.

[0025] directional solidification -- after -- an alloy -- a configuration -- a phase -- two -- a \*\* -- a phase --

namely, -- nickel -- a system -- the solid solution -- it is -- austenite -- gamma -- a matrix -- an intermetallic compound -- it is -- gamma -- ' -- a phase -- two -- a \*\* -- it is . in addition, this intermetallic compound -- a basic type -- nickel3aluminum it is -- it mainly deposits in gamma matrix as a less than 1-micrometer very fine particle during cooling to a solid state. The particle between the arborescence of the gamma'phase produced from the eutectic transformation of a residual liquid object after termination of coagulation does not exist in an alloy SCA 425 against recognition general about the single crystal superalloy for turbine blades.

[0026] Homogenization heat treatment was performed into the alloy SCA 425 at the temperature of 1285 degrees C for 3 hours, and it cooled in air. Although this temperature is higher than the solvus temperature (dissolution temperature of gamma'phase) of the sludge of the gamma'phase which is 1198 degrees C, it is lower than the SORIDASU temperature which is 1300 degrees C. The intention of this processing is dissolving in all the sludges of gamma'phase with very large distribution size in the coarse condition of directional solidification, and controlling the chemical heterogeneity accompanying arborescence solidification structure. Since the difference of the gamma'solvus temperature and its SORIDASU temperature of an alloy SCA 425 is very large, it can homogenize easily in the condition that there is no fear of melting, a certainly homogeneous detailed organization can be obtained, therefore creep resistance can be optimized.

[0027] It cooled by hardening among air following the above-mentioned homogenization. When actually applying, the magnitude of the particle which needed to make the rate of this cooling the high speed and deposited during cooling processing is less than 500nm. Homogenization heat treatment explained above is an example from which the meant result is obtained. That is, it is the example from which homogeneous distribution of the very fine particle of gamma'phase to which grain size does not exceed 500nm is acquired. In addition, this does not eliminate possibility of performing temperature on the conditions set up between gamma'solvus temperature and SORIDASU temperature and of obtaining the same result by application of different processing temperature.

[0028] After homogenizing as mentioned above, the alloy SCA 425 was examined at two annealing temperature which stabilizes the size and the capacity factor of a sludge of gamma'phase. In the 1st annealing processing, an alloy is heated at 1100 degrees C for 4 hours, it cools in air after that, and the size of the sludge of gamma'phase is stabilized. And after performing 2nd annealing processing at 850 degrees C for 24 hours, it cools in air and the capacity factor of gamma'phase is optimized. According to assessment the case of an alloy SCA 425, the capacity factor of gamma'phase is 50%. After finishing all heat treatments, most gamma'phases deposit as a cube form particle which has grain size between 200nm and 500nm. About the very fine particle of gamma'phase with a low capacity factor to which the magnitude of a particle does not exceed 50nm, it exists between big sludges.

[0029] The high temperature corrosion test was performed at different temperature using an alloy SCA 425. The test method is as follows. a presentation -- a mass ratio --  $4.3\%Na_2SO_4 + 22.7\%CaSO_4 + 22.3\%Fe_2O_3 + 20.6\%ZnSO_4 + 10.4\%K_2SO_4 + 2.8\%MgO + 6.5\%aluminum_2O_3 + 10.4\%SiO_2$  it is -- a sample is selectively immersed in the container loaded with the mixture of combustion residue. It is air +0.15 capacity %SO<sub>2</sub> in 6l./hour in rate. It lets mixture pass into combustion residue mixture. Combustion residue mixture is filled up every 500 hours. This environment expresses the very intense environment which consists of combustion gas of a certain kind of industrial turbine. For the comparison, the sample of alloys IN738, IN939, IN792, and SC16 was also examined simultaneously.

[0030] The sample was cut and the depth of the metal destroyed by the corrosion phenomenon of a fragment was measured. The average corrosion depth of a different alloy in 700 degrees C, 800 degrees C, and 850 degrees C is shown in the graph of drawing 1 - drawing 3 as a function of the die length of test time, respectively. The corrosion depth is shallow and corrosion resistance is dramatically excellent. The corrosion resistance of an alloy SCA 425 matches an alloy IN738 in 700 degrees C and 800 degrees C, and excels the alloy SC 16 in them. At 850 degrees C, the corrosion resistance of an alloy SCA 425 is equivalent to the alloys IN738 and IN939 to refer to.

[0031] The machine cutting test piece as a single crystal rod of orientation <001> was used, and the tensile-stress creep test was carried out. After homogenizing the single crystal rod beforehand, annealing was carried out according to the above-mentioned procedure. The fracture time amount value in 750 degrees C in the condition of having carried out the load of the stress of different level, 800 degrees C, and 950 degrees C is shown in a table 2.

[0032]

[A table 2]

Endurance in the creep test of an alloy SCA 425 Temperature (degree C) Stress (MPa) Fracture time amount (h) 750 650 216/321.1 750 575 984 850 400 201/276 850 300 2121/2945/3220 850 250 6161 950 250 73/76 950 200 261/291 950 180578 950 1601098 950 140 2109 950 1203872 [0033] The graph shown in drawing 4 can compare the creep rupture time acquired about alloys SCA425, IN792, and SC16. An axis of abscissa is set as load stress. An axis of ordinate is the value of a RARUSON-mirror (Larson-Miller) parameter. The formula showing this parameter is as follows.

$P = T (20 + \log t) \times 10^{-3}$  -- in addition, T is creep temperature (kelvin) and t is fracture time amount (h). The creep resistance of an alloy SCA 425 is equal to the creep resistance of the alloy IN792 which is the object at least, and this graph shows that it is higher than the creep resistance of the criteria alloy SC 16.

[0034] When the detailed organization of alloy SCA425 test piece was questioned at the last of a creep test, when it maintained at an elevated temperature for a long period of time, in the case of the nickel system superalloy which was rich in a part for chromium, and gamma matrix has supersaturated with the alloying element, it turned out that a deposit of the weak particle between metals with the possibility of a manifestation is not accepted.

[0035] Moreover, when the manufacture trial was carried out about the single crystal component of superalloy SCA 425, it turned out that the component which has mass in a large area 10kg or more from several g, and moreover has it in various kinds of complication level can be cast. Growth of the component in crystal orientation <001> is promoted, it is dominant, and the existence of a crystal grain child which carried out random orientation decreases to the minimum. It is the semantics of not reacting with the construction material usually used for manufacture of mold, and the liquid metal is stable. In the case of SCA425 alloy, a recrystallization phenomenon with the inclination generated at the time of the homogenization in an elevated temperature is not accepted, either.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

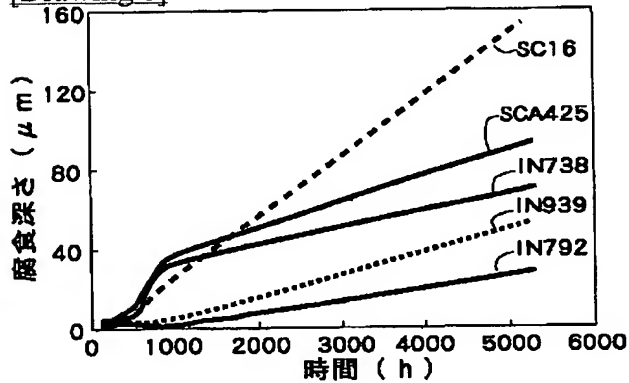
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

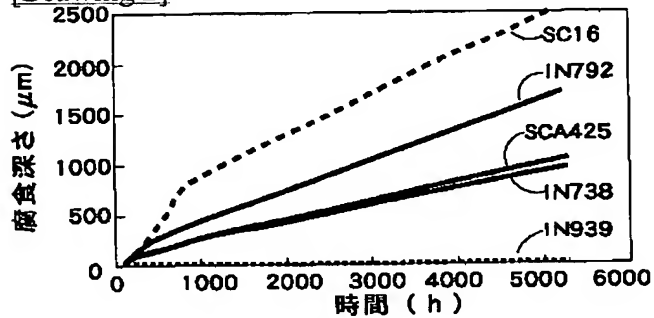
DRAWINGS

---

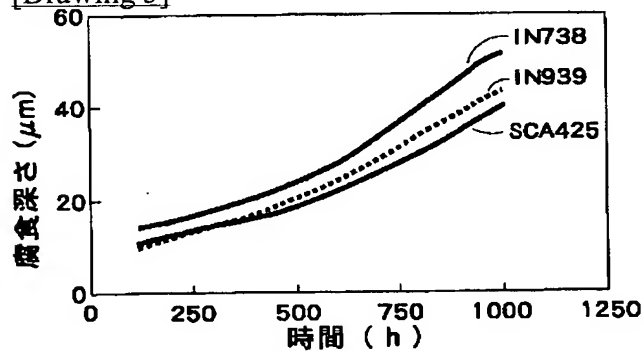
[Drawing 1]



[Drawing 2]

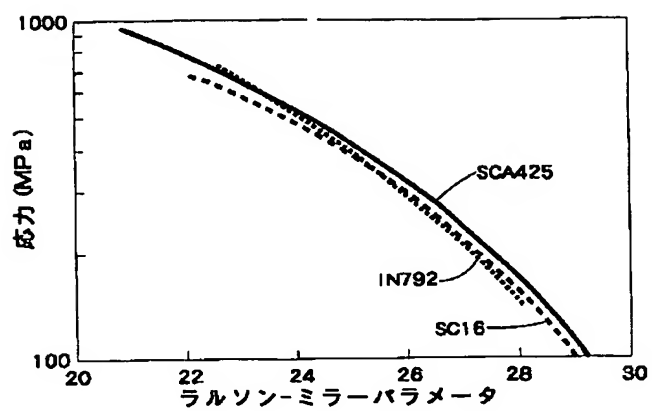


[Drawing 3]



[Drawing 4]





[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-235135

(P2002-235135A)

(43) 公開日 平成14年8月23日 (2002. 8. 23)

(51) IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マークシート(参考)
C 2 2 C 19/05		C 2 2 C 19/05	C 3 G 0 0 2
F 0 1 D 5/28		F 0 1 D 5/28	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-365809(P2001-365809)

(22) 出願日 平成13年11月30日 (2001. 11. 30)

(31) 優先権主張番号 0 0 4 0 3 3 6 1

(32) 優先日 平成12年11月30日 (2000. 11. 30)

(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (E P)

(71) 出願人 501462826

ハウメット リミテッド

HOWMET LIMITED

イギリス イーエックス2 7エルジー

デボン エクセター ケストレル ウエイ

(番地なし)

(72) 発明者 キャロン ピエール

フランス 91940 レ・ウリ アレ ゴヤ

3 レジダンス エルミタージュ

(74) 代理人 100091971

弁理士 米澤 明 (外7名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 産業用タービンの単結晶ブレードのための非常に高い耐高温腐食性をもつニッケル系超合金

(57) 【要約】

【課題】 産業用ガスタービンの固定式および可動式単結晶ブレードを方向性凝固により製造するために使用するニッケル系超合金に関する。

【解決手段】 産業用タービンの単結晶ブレードを対象とする非常に高い耐高温腐食性をもつニッケル系超合金であって、組成が質量比で、

Co: 4.75 ~ 5.25%

Cr: 15.5 ~ 16.5%

Mo: 0.8 ~ 1.2%

W: 3.75 ~ 4.25%

Al: 3.75 ~ 4.25%

Ti: 1.75 ~ 2.25%

Ta: 4.75 ~ 5.25%

C: 0.006 ~ 0.04%

B: ≤0.01%

Zr: ≤0.01%

Hf: ≤1%

Nb: ≤1%

Niおよび不純物: 各成分に加えて100%にする

からなる、単結晶凝固に好適なニッケル系超合金。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ニッケル系超合金において、単結晶凝固に好適な、質量比で以下の組成であることを特徴とするニッケル系超合金。

Co: 4.75 ~ 5.25%

Cr: 15.5 ~ 16.5%

Mo: 0.8 ~ 1.2%

W: 3.75 ~ 4.25%

Al: 3.75 ~ 4.25%

Ti: 1.75 ~ 2.25%

Ta: 4.75 ~ 5.25%

C: 0.006 ~ 0.04%

B: ≤ 0.01%

Zr: ≤ 0.01%

Hf: ≤ 1%

Nb: ≤ 1%

Ni および不純物: 各成分に加えて100%にする。

【請求項2】 請求項1の超合金の単結晶凝固によって製造した産業用タービンブレード。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、産業用ガスタービンの固定式および可動式単結晶ブレードを方向性凝固により製造するために使用するニッケル系超合金に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ニッケル系超合金は、産業用ガスタービンの可動式および固定式ブレードの製造に現在利用されている性能の最も高い材料である。このような特定な用途を対象とするこれら合金について現在要求されている2つの主要な特徴は、850℃までの温度におけるすぐれた耐クリープ性と、非常にすぐれた耐高温腐食性である。現在この分野に利用されているいくつかの基準的な合金は、IN738、IN939およびIN792である。

【0003】 これらの関係合金を利用して製造されているブレードは、ロストワックス法を利用する通常の鑄造により製作され、その組織は多結晶質である。すなわち、相互にランダムに配向し、結晶粒子と呼ばれる結晶が併置した組織である。これら結晶粒子それ自体は、ニッケルをベースとするオーステナイト系ガンマ(γ)マトリックスによって構成され、このマトリックスに、金属間化合物Ni<sub>3</sub>Alを基礎とするガンマプライム(γ')相の硬化粒子が分散している。結晶粒子からなるこの組織が、これら合金に850℃程度までの温度で高い水準の耐クリープ性を付与し、一般に50,000~100,000時間の耐久性が求められているブレードの寿命を保証する。

【0004】 また、合金IN939、IN738およびIN792の化学的組成については、これら合金が燃焼

ガス環境に対してすぐれた耐性、特に産業用ガスタービンの場合に激しい現象である高温腐食に対して優れた耐性を示すように決定されている。したがって、対象とする用途においてこれら合金に必要な耐高温腐食性を付与するためには、かなりの量の、例えば12ないし22質量%のクロムを添加する必要がある。耐クリープ性の点から順位をつければ、IN939<IN738<IN792である。耐高温腐食性の点から見た順位は逆である。すなわち、IN792<IN738<IN939である。

【0005】 産業用ガスタービンの出力特性および消耗特性を改善する一つの方法として、タービン出口のガス温度を高くすることがある。このためには、タービンブレード用の合金は、同じ機械的特長、特に耐クリープ性を維持した状態で、ますます高くなる動作温度に耐え得る必要があり、こうしなければ同じ耐久性を実現することはできない。

【0006】 同じ問題は過去にも、航空用途におけるターボジェット用ガスタービンやターボエンジン用ガスタービンで認められていた。この場合、通常の鑄造によって製作されていた多結晶ブレードとして知られているブレードを単結晶ブレードとして知られているブレード、すなわち冶金学的単結晶粒子によって構成されたブレードに変更して問題を解決していた。

【0007】 これら単結晶ブレードは、ロストワックス鑄造を利用する方向性凝固によって製造されている。高温でクリープ変形の起こりやすい位置である粒界を取り除くと、ニッケル系超合金の特性が飛躍的に改善する。また、単結晶凝固を適用すると、単結晶成分の好適な成長方向を選択することができる。すなわち、耐クリープ性および熱疲労からみて最適なく001配向を選択できる。タービンブレードにとって最も良くない応力はこれら2種類の機械的応力である。

【0008】 しかしながら、航空用途の単結晶タービンブレードを対象として開発された化学的超合金化合物は、産業用途として知られている地上・海上用途のブレードには不向きである。これら合金の場合、1100℃以上の温度における機械抵抗の改善を目的としているが、これは耐高温腐食性にとっては有害である。この場合、航空用単結晶タービンブレードを対象とする超合金のクロム濃度は一般に8質量%未満であり、換言すればγ'相の容量比が70%程度であり、この水準は高温における耐クリープ性には有利である。

【0009】 クロム分に富み、かつ産業用ガスタービンの成分の単結晶凝固に好適なニッケル系超合金として知られている合金には、SC16があり、フランス特許公開明細書第2643085号に記載されている。クロム濃度は、16質量%である。合金SC16の耐クリープ性に関する特性については、多結晶合金IN738と比較した場合、動作温度がほぼ30℃(800℃ではなく

10

20

30

40

50

830℃)からほぼ50℃(900℃ではなく950℃)に上昇する程度である。850℃空気中において大気圧下でNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を使用して行なった比較腐食サイクル試験から、合金SC16の耐高温腐食性が基準多結晶合金IN738と少なくとも同等であることがわかった。

【0010】また、産業用タービンの製造業者も自身の試験ベンチを使用して、SC16について高温腐食試験を行なっている。極端な動作条件を示す非常に厳格な環境で、合金SC16の耐高温腐食性は合金IN738より劣っていることがわかった。さらに、製造業者のガスタービンの動作温度改善に対する需要が高く、従ってより高い耐クリープ性をもつブレード用超合金の必要性も高い。

#### 【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、産業用タービンの腐食性の強い燃焼ガス環境における耐高温腐食性が少なくとも基準多結晶超合金IN738に匹敵し、かつ耐クリープ性が950℃までの温度で基準合金IN792に匹敵するかそれ以上のニッケル系超合金を提供することである。この超合金は、方向性凝固による、産業用ガスタービンの(高さが数十cmかそれ以下の)寸法の大きい固定式および可動式単結晶ブレードの製造に特に好適である。

【0012】さらに、この超合金は、高温で長期間維持した場合に、クロム分に富む脆い金属間相の析出に関してすぐれた微細組織安定性を示す必要がある。さらに具体的には、本発明は、以下の諸特性をもつ合金材料を得ることを課題とする。

【0013】最適化された耐高温腐食性。いずれにせよ、この耐高温腐食性は、産業用タービンの燃焼ガス環境を表す環境内で参照される多結晶超合金IN738に少なくとも匹敵する。最大容量比のγ'相の硬化析出物。目的は、高温における耐クリープ性の改善である。最大950℃における耐クリープ性が少なくとも参照される多結晶合金IN792に匹敵する。

【0014】γ/γ'共融相を含むγ'相の固溶粒子中への完全固溶による均質性を実現する。高温において長時間維持した場合に生じる、γマトリックスからの、ク\*

表1: 主な元素の質量による濃度(%)

合金	Ni	Co	Cr	Mo	W	Al	Ti	Ta	Nb
IN939	残部	19	22.5	—	2	1.9	3.7	1.4	1
IN738	残部	8.5	16	1.7	2.6	3.4	3.4	1.7	0.9
IN792	残部	9	12.4	1.9	3.8	3.1	4.5	3.9	—
SC16	残部	—	16	3	—	3.5	3.5	3.5	—
SCA425	残部	5	16	1	4	4	2	5	—

【0019】クロムは、ニッケル系超合金の耐高温腐食性に有利で、かつ支配的な効果をもつ元素である。試験によれば、以下に説明する高温腐食試験の条件であって、ある種の産業用タービンの燃焼ガスによって生じる

\*ロム分に富む脆い金属間層析出の防止である。8.4g・cm<sup>-3</sup>未満の密度。目的は、単結晶ブレードの質量を最小限に抑制し、ブレード、およびブレードを固定するタービンディスクへ作用する遠心応力を制限することである。高さが数十cmに達し、かつ質量が数kgのタービンブレードのすぐれた単結晶凝固性である。

#### 【0015】

【課題を解決するための手段】単結晶凝固に好適な、本発明による超合金は、質量比で以下の組成からなる。

Co:	4.75 ~ 5.25%
Cr:	15.5 ~ 16.5%
Mo:	0.8 ~ 1.2%
W:	3.75 ~ 4.25%
Al:	3.75 ~ 4.25%
Ti:	1.75 ~ 2.25%
Ta:	4.75 ~ 5.25%
C:	0.006 ~ 0.04%
B:	≤ 0.01%
Zr:	≤ 0.01%
Hf:	≤ 1%
Nb:	≤ 1%

Niおよび不純物:各成分に加えて100%にする。

【0016】本発明の合金は、耐クリープ性と耐高温腐食性とをきわめて均衡をとった合金である。この合金は、単結晶成分、すなわち冶金学的単結晶粒子からなる成分を製造するものである。この特定な組織は、例えば、結晶粒子または単結晶核を選択する螺旋型装置またはシケイン(chicane)型装置を使用する、熱勾配を適用した従来の方向性凝固法によって製造する。本発明は、上記超合金の単結晶凝固によって製造した産業用タービンブレードにも関する。

#### 【0017】

【発明の実施の形態】表1に示した公称組成で、本明細書でSCA425と呼ぶ本発明合金を製造した。表1には、参照となる合金IN939、IN738、IN792およびSC16における主要元素の公称濃度も併記する。

#### 【0018】

##### 【表1】

環境を表す条件下で基準合金IN738の耐高温腐食性に匹敵する耐高温腐食性を得るためには、本発明の合金には16質量%程度のクロムを添加する必要がある。クロムは、この元素が優先的に分布するγマトリックスの

硬化に寄与する元素でもある。

【0020】モリブデンは、この元素が優先的に分布する $\gamma$ マトリックスの硬化に大きな作用をもつ元素である。なお、合金に配合できるモリブデンの量には制限がある。なぜならば、モリブデンは、ニッケル系超合金の耐高温腐食性に不利な作用をする元素だからである。本発明合金に1質量%程度の濃度で配合するモリブデンは耐腐食性に悪影響がなく、硬化に大きく寄与する元素である。

【0021】コバルトも、 $\gamma$ マトリックスの固溶体としての硬化に寄与する元素である。コバルトの濃度は、 $\gamma'$ 硬化相の固溶温度( $\gamma'$ ソルバス温度)に影響する。従って、 $\gamma'$ 相のソルバス温度を低くし、固溶が開始する恐れのない状態で、熱処理によって合金の均質化を促進するためには、コバルトの濃度を高くすることが有利である。さらに、 $\gamma'$ 相のソルバス温度を高くし、そして耐クリープ性の促進につながる、高温における $\gamma'$ 相のより大きな安定性をよりよく利用するためには、コバルトの濃度を低くすることも有利である。本発明合金に5質量%程度の濃度で配合すると、優れた均質化能力とすぐれた耐クリープ性とのバランスを最適化することができる。

【0022】本発明の合金に4質量%程度の濃度で配合するタングステンは、 $\gamma$ 相と $\gamma'$ 相との間に実質的に等しく分布し、したがってそれぞれの硬化プロセスに寄与する元素である。なお、合金に配合するタングステン濃度には、この元素が重く、かつ耐高温腐食性に否定的な影響を示すため制限がある。

【0023】本発明合金におけるアルミニウムの濃度は、4質量%程度である。この元素が存在すると、 $\gamma'$ 硬化相が析出する。アルミニウムは、耐酸化性を促進する元素でもある。 $\gamma'$ 相を強化するために、本発明合金に元素チタンおよびタンタルを添加しても良い。この場合、元素アルミニウムをこれら2つの元素が置換することになる。本発明合金におけるこれら2つの元素の濃度は、チタンについては2質量%程度で、タンタルについては5質量%程度である。

【0024】意図する用途に対応する、以下に説明する高温腐食試験条件で行なった試験によれば、チタンよりもタンタルのほうが耐高温腐食性には有利であるが、チタンより重いタンタルは、合金の密度から見た場合不利である。 $\gamma'$ 硬化相の容量比については、これはおおまかにいえば、タンタル、チタンおよびアルミニウムの合計濃度によって決まるものである。 $\gamma$ および $\gamma'$ 相を高温で長期間維持した場合に安定化し、かつ望む耐腐食性を得るためにはば16質量%にクロム濃度を固定した事実を考慮にいれた状態で、 $\gamma'$ 相の容量比が最適化するようにこれら3つの元素の濃度を調整することができる。合金SCA425は、配向<001>をもつ単結晶として製造した。この合金の密度は、測定によれば、

8.36 g $\cdot$ cm $^{-3}$ であった。

【0025】方向性凝固後、合金の構成相は2つの相、すなわちニッケル系固溶体であるオーステナイト系 $\gamma$ マトリックスと、金属間化合物である $\gamma'$ 相の二つである。なお、この金属間化合物は、基本式がNi $_3$ Alであり、固体状態への冷却中に、1 $\mu$ m未満の微細粒子として主に $\gamma$ マトリックス内に析出する。タービンブレード用の単結晶超合金について一般の認識に反して、合金SCA425には、凝固の終了後に、残留液体の共融変態から生じるガンマ'相の樹枝状間の固体粒子は存在しない。

【0026】合金SCA425に1285 $^{\circ}$ Cの温度で3時間均質化熱処理を行ない、空気中で冷却した。この温度は、1198 $^{\circ}$ Cであるガンマ'相の析出物のソルバス温度( $\gamma'$ 相の固溶温度)より高いが、1300 $^{\circ}$ Cであるソリダス温度より低い。この処理の意図は、方向性凝固の粗い状態では分布サイズが非常に広い $\gamma'$ 相の析出物のすべてを固溶し、かつ樹枝状凝固組織に伴う化学的な不均質性を抑制することである。合金SCA425の $\gamma'$ ソルバス温度とそのソリダス温度との差が非常に広いため、溶融のおそれのない状態で均質化処理を容易に実施でき、また確実に均質な微細組織を得ることができ、従って耐クリープ性を最適化することができる。

【0027】上記の均質化処理に続いて、空気中硬化により冷却を行なった。実際に適用する場合、この冷却の速度を高速にする必要があり、冷却処理中に析出した粒子の大きさは500nm未満である。以上説明した均質化熱処理は、意図した結果が得られる実例である。すなわち、粒子サイズが500nmを超えない $\gamma'$ 相の微細粒子の均質な分布が得られる実例である。なお、これは、温度を $\gamma'$ ソルバス温度とソリダス温度との間に設定する条件で行なう、異なる処理温度の適用により同様な結果を得る可能性を排除するものではない。

【0028】上記のように均質化処理を行なった後、 $\gamma'$ 相の析出物のサイズおよび容量比を安定化する2つのアニーリング温度で合金SCA425を試験した。第1アニーリング処理では、合金を1100 $^{\circ}$ Cに4時間加熱し、その後空気中で冷却して、 $\gamma'$ 相の析出物のサイズを安定化する。そして、850 $^{\circ}$ Cで24時間第2のアニーリング処理を行なった後、空気中で冷却し、 $\gamma'$ 相の容量比を最適化する。合金SCA425の場合、 $\gamma'$ 相の容量比は評価によれば、50%である。すべての熱処理を終えた後は、粒子サイズが200nmと500nmとの間にある立方粒子として $\gamma'$ 相の大部分が析出する。粒子の大きさが50nmを超えない、容量比の低い $\gamma'$ 相の微細粒子については、大きな析出物の間に存在する。

【0029】合金SCA425を使用して異なる温度で高温腐食試験を行なった。試験方法は次の通りである。組成が質量比で4.3%Na $_2$ SO $_4$ +22.7%CaS

$O_2 + 22.3\%Fe_2O_3 + 20.6\%ZnSO_4 + 10.4\%K_2SO_4 + 2.8\%MgO + 6.5\%Al_2O_3 + 10.4\%SiO_2$ である燃焼残渣の混合物を装填した容器に部分的に試料を浸漬する。6リットル/時間の速度で空気+0.15容量% $SO_2$ の混合物を燃焼残渣混合物に通す。燃焼残渣混合物は500時間おきに補充する。この環境は、ある種の産業用タービンの燃焼ガスからなる非常に激しい環境を表す。比較のために、同時に合金IN738、IN939、IN792およびSC16の試料も試験した。

【0030】試料を切断し、断片の腐食現象で破壊された金属の深さを測定した。図1～図3のグラフに、それぞれ700℃、800℃および850℃における異なる合金の平均腐食深さを試験時間の長さの関数として示す。

合金SCA425のクリープ試験における耐久性

温度(℃)	応力(MPa)	破断時間(h)
750	650	216/321.1
750	575	984
850	400	201/276
850	300	2121/2945/3220
850	250	6161
950	250	73/76
950	200	261/291
950	180	578
950	160	1098
950	140	2109
950	120	3872

【0033】図4に示したグラフにより、合金SCA425、IN792およびSC16について得たクリープ破断時間を比較できる。負荷応力を横軸とする。縦軸が、ラルソン-ミラー(Larson-Miller)パラメータの値である。このパラメータを表す式は次の通りである。

$$P = T(20 + \log t) \times 10^{-3}$$

なお、Tはクリープ温度(ケルビン)、tは破断時間(h)である。このグラフから、合金SCA425の耐クリープ性が、目的である合金IN792の耐クリープ性に少なくとも匹敵し、かつ基準合金SC16の耐クリープ性より高いことがわかる。

【0034】クリープ試験の最後で合金SCA425試験片の微細組織を調べたところ、クロム分に富み、かつγマトリックスが添加元素で過飽和しているニッケル系超合金の場合、高温で長期間維持した場合に発現の可能性がある脆い金属間粒子の析出が認められないことがわかった。

【0035】また、超合金SCA425の単結晶成分に

\*す。腐食深さが浅く、耐腐食性が非常に優れている。700℃および800℃では、合金SCA425の耐腐食性は合金IN738に匹敵し、合金SC16よりすぐれている。850℃では、合金SCA425の耐腐食性は、参照する合金IN738およびIN939に相当する。

【0031】配向<001>の単結晶棒としての機械切断試験片を使用して、引っ張り応力クリープ試験を実施した。単結晶棒を予め均質化処理してから、上記の手順に従ってアニーリングした。異なるレベルの応力を負荷した状態における750℃、800℃および950℃での破断時間値を表2に示す。

【0032】

【表2】

について製造試験したところ、質量が数グラムから10kg以上の広範囲にあり、しかも各種の複雑化レベルにある成分を製造できることがわかった。結晶配向<001>における成分の成長が促進され、かつ支配的であり、またランダム配向した結晶粒子の存在が最小限まで減少する。鋳型の製造に通常使用する材質と反応しないという意味で、液体金属は安定である。高温での均質化処理時に発生する傾向がある再結晶化現象も、SCA425合金の場合認められない。

【図面の簡単な説明】

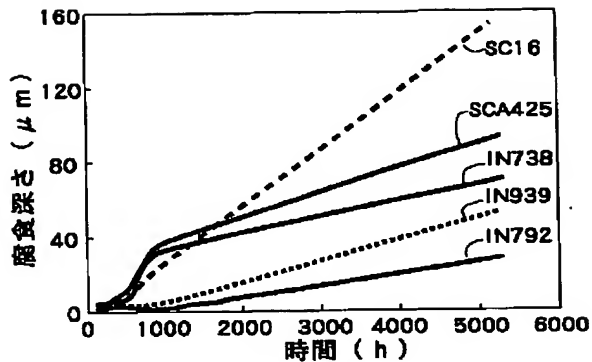
【図1】図1は、異なる超合金の特性を説明する図である。

【図2】図2は、異なる超合金の特性を説明する図である。

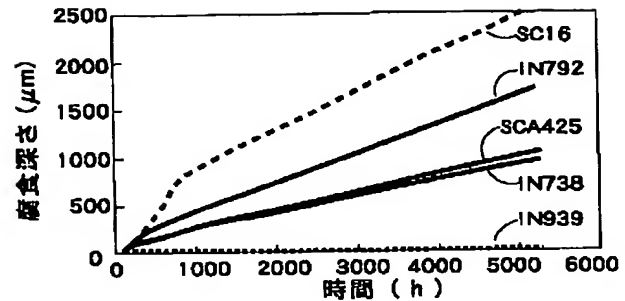
【図3】図3は、異なる超合金の特性を説明する図である。

【図4】図4は、異なる超合金の特性を説明する図である。

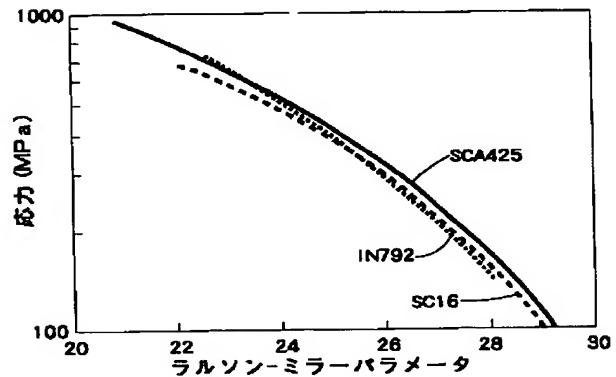
【図1】



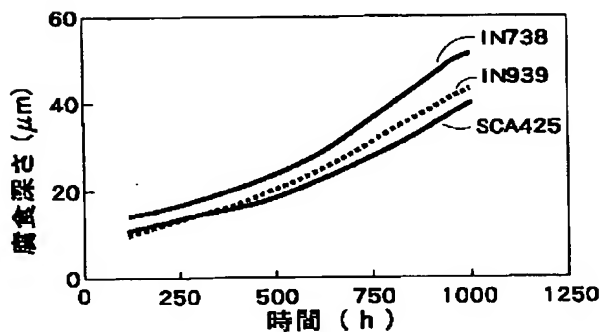
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

(71)出願人 501462826  
Kestrel Way Exter, D  
evon EX2 7LG GREAT-  
BRITAIN

(72)発明者 ブラックラー ミッシェル  
イギリス イーエックス2 5アールエル  
ユーケー エクセター グレンジャー  
クローズ 1591940 レウリ アレ ゴヤ  
3 レジデン エルミタージュ

(72)発明者 マルコム マクコルビン ゴードン  
イギリス エルエヌ6 8ディービー リ  
ンカーン ノースハイケハム ブロードウ  
エイ 41

(72)発明者 バビ ラエシュバル ブラサド  
ドイツ 14167 ベルリン ニーンケムバ  
ーシュトラッセ 42ビー

(72)発明者 エスカーレ アンドレ マルセル  
フランス 65100 オメックス リュ カ  
レール ド・バツルゲール 7

(72)発明者 ルレ ローレン  
フランス 77140 ダーバール リュ  
ド・ラ・バローデリ 50

Fターム(参考) 3G002 EA06